

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

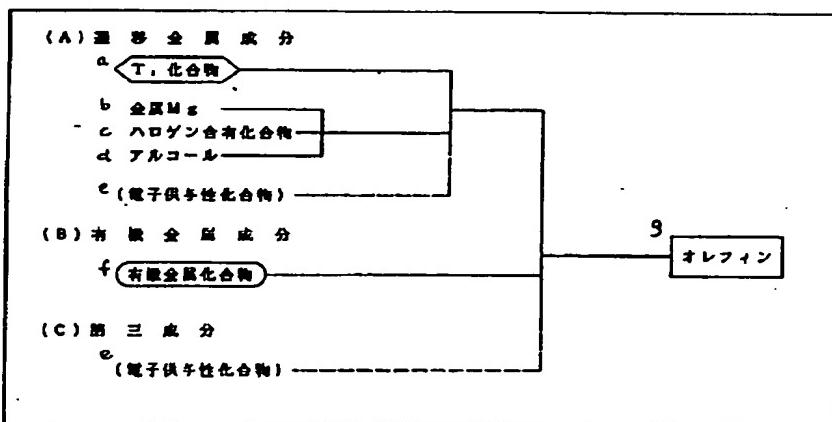


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|---|--|
| (51) 国際特許分類 5 C08F 10/00, 4/02, 4/654 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 92/22592 |
| | | (43) 国際公開日 1992年12月23日 (23.12.1992) |
| (21) 国際出願番号 POT/JP92/00765 | | |
| (22) 国際出願日 1992年6月16日 (16.06.92) | | |
| (30) 優先権データ 特願平3/171623 1991年6月17日 (17.06.91) JP 特願平3/173024 1991年6月18日 (18.06.91) JP | (81) 指定国 AT (欧洲特許), AU, BE (欧洲特許), CA, CH (欧洲特許), DE (欧洲特許), DK (欧洲特許), ES (欧洲特許), FR (欧洲特許), GB (欧洲特許), GR (欧洲特許), IT (欧洲特許), KB, LU (欧洲特許), MO (欧洲特許), NL (欧洲特許), SE (欧洲特許), US. | |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) | 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (72) 発明者 ; オおよび (73) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 船橋英雄 (FUNABASHI, Hideo) [JP/JP] 田中 明 (TANAKA, Akira) [JP/JP] 菅原昭伸 (SUGAHARA, Akinobu) [JP/JP] 岩崎重雄 (IWASAKI, Shigeo) [JP/JP] 松尾陽一 (MATSUO, Youichi) [JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市陸崎海岸1番1号 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP) | | |
| (74) 代理人 弁理士 渡辺喜平 (WATANABE, Kihiei) 〒101 東京都千代田区神田須田町1丁目14番6号 神田荒木ビル9階 Tokyo, (JP) | | |

(54) Title : COMPONENT OF OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN

(54) 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法



- a ... Transition metal component
- a ... titanium compound
- b ... metallic magnesium
- c ... halogen compound
- d ... alcohol
- e ... electron-donating compound
- B ... Organometallic component
- f ... organometallic compound
- C ... Third component
- g ... olefin

(57) Abstract

A solid product as the starting material of a carrier for a novel olefin polymerization catalyst; a solid catalyst composition containing the product; and a process for producing polyolefin by using the composition. The starting material comprises a solid product obtained by the reaction of metallic magnesium, an alcohol and a halogen compound containing at least 0.0001 gram atom of a halogen atom per gram atom of the metallic magnesium. The catalyst composition comprises the solid product, a titanium compound and, if necessary, an electron-donating compound. An olefin is polymerized by using the catalyst composition, an organometallic compound and, if necessary, an electron-donating compound.

(57) 要約

新規なオレフィン重合用触媒の担体原料である固体生成物、この固体生成物を用いた固体触媒組成物及びこの固体触媒組成物を用いたポリオレフィンの製造方法を提供する。

上記担体原料は、金属マグネシウムと、アルコールと、金属マグネシウム1グラム原子に対して0.0001グラム原子以上のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物とを反応させて得られる固体生成物からなる。上記固体触媒組成物は、上記固体生成物と、チタン化合物と、場合により使用される電子供与性化合物とから得られる。また、オレフィンを重合する場合には、上記固体触媒組成物と、有機金属化合物と、場合により電子供与性化合物とを用いる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | |
|--------------|----------------|-------------|
| AT オーストリア | FI フィンランド | MN モンゴル |
| AU オーストラリア | FR フランス | MR モーリタニア |
| BB バルバードス | GA ガボン | MW マラウイ |
| BE ベルギー | GN ギニア | NL オランダ |
| BF ブルキナ・ファソ | GB イギリス | NO ノルウェー |
| BG ブルガリア | GR ギリシャ | NZ ニュージーランド |
| BJ ビナン | HU ハンガリー | PL ポーランド |
| BR ブラジル | IS アイルランド | PT ポルトガル |
| CA カナダ | IT イタリー | RO ルーマニア |
| CF 中央アフリカ共和国 | JP 日本 | RU ロシア連邦 |
| CG コンゴー | KP 朝鮮民主主義人民共和国 | SD スーダン |
| CH スイス | KR 大韓民国 | SE スウェーデン |
| CI コート・ジボアール | LI リヒテンシュタイン | SN セネガル |
| CM カメルーン | LK スリランカ | SU ソビエト連邦 |
| CS チェコスロバキア | LU ルクセンブルグ | TD ナイード |
| DE ドイツ | MC モナコ | TG トーゴ |
| DK デンマーク | MG マダガスカル | UA ウクライナ |
| ES スペイン | ML マリ | US 米国 |

-1-
明 索 申 訴

オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、オレフィン重合用触媒成分及びポリオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物、該固体生成物を用いた固体触媒成分及び該固体触媒成分を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。

背景技術

チーグラー型触媒と一般に呼ばれているオレフィン重合用触媒は、一般に遷移金属化合物成分と有機金属化合物成分とから構成されている。これら二成分のうち、前者の遷移金属化合物成分の調製においては、塩化マグネシウムやマグネシウムジアルコキシドを担体原料として用いる技術が従来より広範に実施されており、またその関連技術として極めて多くのものが存在している。

しかしながら、これらのマグネシウム化合物をオレフィン重合用触媒の担体原料として用いる場合、触媒としての活性向上及び生成ポリマーの粒径制御のために最適粒径のものを用いる必要がある。この場合、粒径調整手段としてマグネシウム化合物のみを粉碎することもあれば、未粉碎のマグネシウム化合物をエステル等で処理する際に共粉碎することもあるが、いずれにせよ機械的粉碎、分級等の処理が不可欠の操作となっている。

かかる粉碎処理等を施さないものを担体原料として用いた場合、触媒の重合活性が低くなり、また遷移金属（例えばチタン）それ自体の担持量が低いため、単位触媒あたりの生産性が低くなる。そして、これに起因してポリマー中の残留元素量が多くなる等の問題が生じる。また、得られるポリマー粒子の形状や粒径分布にも問題が

-2-
生じ、ポリオレフィンを製造する際のプロセス上のトラブル（例えば、多発した微粉ポリマーのための移送ラインの閉塞）が起こる原因にもなる。それゆえ、マグネシウム化合物の粉碎工程は非常に重要なものと認識されているが、この機械的粉碎工程はそのための条件設定（湿式か又は乾式かという粉碎方式、粉碎品の形状に影響を与える粉碎機、粉碎強度、粉碎時間等）といったプロセス一つをとっても、相当な労力、コストのかかるものであった。また、金属マグネシウムの粒径を制御する方法は、安全上の点で金属マグネシウムを小粒径化することが難しく、かつ得られる化合物の形態が不定形になる。また、得られたマグネシウム化合物を粉碎、分級する方法は、やはりマグネシウム化合物が不定形になるとともに、粒径分布を狭くしようとすると歩留まりが低下する。

また、生成ポリマーの粒径、形状などのいわゆるモルフォロジー改良を目的として、シリカ等の無機酸化物上にマグネシウムを担持させる方法（特開昭61-291604号、同61-291105号、同62-119203号、同62-119204号各公報）や、マグネシウム化合物を一旦アルコール等の溶媒に溶解した後、再び析出させたものを用いる方法（特開昭56-811号公報）も知られているが、これらの方法は、粉碎工程は省略できるものの、担持処理や溶解、析出処理が必要となるため、工程的に極めて煩雑になる上、触媒の性能安定性が悪くなるという欠点がある。

このため、機械的粉碎、分級等の煩雑な操作を行なわずにオレフィン重合用触媒担体の粒径、粒径分布や形態を制御する方法が望まれている。

かかる現状に鑑み、本発明者らは、球状で粒径及び粒径分布の制御された触媒用担体原料を一段階の反応で製造することについて鋭意検討を行なった結果、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン含有化合物とを反応させた場合、粒径分布が狭く、粉碎、分級等の粒径調整処理を施さなくてもそのままオレフィン重合用触

-3-

媒の担体原料として使用できる固体生成物が得られること、また該固体生成物を担体とするオレフィン重合用触媒成分を用いてオレフィンを重合した場合、従来と同等以上のチタン担持量、重合活性、立体規則性を発現しつつ、モルフォロジーの点で格段に向上したポリマーが得られることを見出した。さらに、本発明者らは、金属マグネシウム、アルコール及びハロゲン含有化合物の反応条件を適宜選択すれば、得られる固体生成物の粒径制御を自由に行なうことができ、ひいては生成するポリマーのモルフォロジー制御も自由に行なうことができることを見出した。

ところで、本発明にかかる金属マグネシウム、アルコール及び特定量のハロゲン含有化合物を反応させて得た固体生成物は、従来知られているいかななるマグネシウム系担体原料とも全く異なる物質である。事実、従来より金属マグネシウムとアルコールを反応させる際には少量のヨウ素や、オルトギ酸エチル等を投入することが知られている（特公昭46-7093号公報、米国特許第4,412,132号明細書）が、これらの反応においてはヨウ素等は単に反応開始剤として用いられているに過ぎず、量的にもごく微量である。それに比べ、本発明において用いるハロゲンの量が反応開始剤として用いるよりはるかに多量であることからも、本発明にかかる固体生成物がこれら従来技術に示されているものとは全く異なるものであることがわかる。

すなわち、本発明は従来知られていない全く新しいオレフィン重合用触媒の担体原料を提供し、かつそれを用いた固体触媒組成物及びポリオレフィンの製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明は、上記目的を達成するため、オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であって、金属マグネシウムと、ア

-4-

ルコールと、上記金属マグネシウム 1 グラム原子に対し 0.000
1 グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物とを反応させて得られる固体生成物を提供する。

また、ハロゲン含有化合物がハロゲン含有金属化合物である固体生成物を提供する。

また、下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である固体生成物を提供する。

$$S = (E_1 / E_2)^2 \quad \dots \quad (1)$$

(ここで、E₁は粒子の投影の輪郭長、E₂は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D_{90} / D_{10} \quad \dots \quad (2)$$

(ここで、D₉₀は累積重量分率が 90 % に対応する粒子径、D₁₀は累積重量分率が 10 % に対応する粒子径を示す。)

また、固体生成物の製造を攪拌槽を用いて行なうにあたり、攪拌翼として、攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設され、かつ槽低部近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とから構成された攪拌翼であつて、反応の際の液レベルをL、槽低部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ となり、かつボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるような攪拌翼を用いる固体生成物の製造方法を提供する。

また、固体生成物の製造を攪拌槽を用いて行なうにあたり、攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、かつ攪拌翼の径を d (mm)、回転数を n (rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ の条件下に攪拌を行なう固体生成物の製造方法を提供する。

また、(a) 固体生成物、又は、前記の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物を提供する。

-5-

また、(a) 固体生成物、又は、前記の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒組成物を提供する。

また、(A) (a) 固体生成物、又は、前記の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供する。

また、(A) (a) 固体生成物、又は、前記の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と、

(C) 電子供与性化合物と

を用いるポリオレフィンの製造方法を提供する。

更に、得られるポリオレフィンパウダーが、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ であるポリオレフィンの製造方法を提供する。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明の固体生成物(a)は、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物とから得る。

この場合、金属マグネシウムの形状等は特に限定されない。従つて、任意の粒径の金属マグネシウム、例えば顆粒状、リボン状、粉末状等の金属マグネシウムを用いることができる。また、金属マグネシウムの表面状態も特に限定されないが、表面に酸化マグネシウム等の被膜が生成されていないものが好ましい。

アルコールとしては任意のものを用いることができるが、炭素原子数1~6の低級アルコールを用いることが好ましい。特に、エタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物

-6-

が得られるので好ましい。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウム表面に水酸化マグネシウム [$Mg(OH)_2$] が生成されるので、含水量が1%以下、特に2000 ppm以下のアルコールを用いることが好ましい。更に、より良好なモルフォロジーを有する固体生成物(a)を得るためにには、水分は少なければ少ないほど好ましく、一般的には200 ppm以下が望ましい。

ハロゲン含有化合物の種類に限定はなく、ハロゲン原子をその化学式中に含む化合物であればいずれのものでも使用できる。この場合、ハロゲン原子の種類については特に制限されないが、塩素、臭素又はヨウ素であることが好ましい。また、ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。

ハロゲン含有化合物として、具体的には、 $MgCl_2$, MgI_2 , $Mg(OEt)_2Cl$, $Mg(OEt)_2I$, $MgBr_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, KBr 等を好適に使用できる。これらの中では、特に $MgCl_2$, MgI_2 が好ましい。

ハロゲン含有化合物の状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒(例えば、エタノール)中の溶液の形で用いることができる。

アルコールの量については問わないが、金属マグネシウム1モルに対して好ましくは2~100モル、特に好ましくは5~50モルである。アルコール量が多すぎる場合、モルフォロジーの良好な固体生成物(a)の収率が低下するおそれがあり、少なすぎる場合は、反応槽での搅拌がスムーズに行なわれなくなるおそれがある。しかし、そのモル比に限定されるものではない。

ハロゲン含有化合物は、金属マグネシウム1グラム原子に対して、ハロゲン含有化合物中のハロゲン原子が0.0001グラム原子以上、好ましくは0.0005グラム原子以上、更に好ましくは0.001グラム原子以上となるように使用する。ハロゲン原子が0.

-7-

0001グラム原子未満の場合、ハロゲンを反応開始剤として用いる量と大差なく、得られた固体生成物(a)を粉碎することなく用了いた場合、担持量、活性、立体規則性、生成ポリマーのモルフォロジー等すべてにおいて不良となる。そのため、固体生成物(a)の粉碎処理が不可欠なものとなる。

本発明においては、ハロゲン含有化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ハロゲン含有化合物の使用量の上限について特に定めはなく、本発明でいう固体生成物(a)が得られる範囲で適宜選択すればよいが、一般的にはハロゲン原子の量を金属マグネシウム1グラム原子に対して0.06グラム原子未満とすることが好ましい。

また、ハロゲン含有化合物の使用量を適宜選択することにより、固体生成物(a)の粒径を自由にコントロールすることが可能である。

金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物との反応それ自体は、公知の方法と同様に実施することができる。即ち、金属マグネシウムとアルコールとハロゲン含有化合物とを、還流下(約79℃)で、水素ガスの発生が認められなくなるまで(通常、約20~30時間)反応させて、固体生成物を得る方法である。具体的には、例えばハロゲン含有化合物としてヨウ素含有化合物を用いる場合、金属マグネシウム、アルコール中に固体状のヨウ素含有化合物を投入し、かかる後に加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール中にヨウ素含有化合物のアルコール溶液を滴下投入後、加熱し還流する方法、金属マグネシウム、アルコール溶液を加熱しつつヨウ素含有化合物のアルコール溶液を滴下する方法などが挙げられる。

いずれの方法も、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガス)雰囲気下で、場合により不活性有機溶媒(例えば、エーテル等の飽和炭化水素)を用いて行なうことが好ましい。

-8-

金属マグネシウム、アルコール、ハロゲン含有化合物の投入については、最初から各々全量を反応槽に投入しておく必要はなく、分割して投入してもよい。特に好ましい形態は、アルコールを最初から全量投入しておき、金属マグネシウムを数回に分割して投入する方法である。このようにした場合、水素ガスの一時的な大量発生を防ぐことができ、安全面から非常に望ましい。また、反応槽も小型化することが可能となる。更には、水素ガスの一時的な大量発生により引き起こされるアルコールやハロゲン含有化合物の飛沫同伴を防ぐことも可能となる。分割する回数は、反応槽の規模を勘案して決めればよく、特に問わないが、操作の煩雑さを考えると通常5～10回が好適である。

また、反応自体は、バッチ式、連続式のいずれでもよいことは言うまでもない。さらには、変法として、最初から全量投入したアルコール中に金属マグネシウムを先ず少量投入し、反応により生成した生成物を別の槽に分離して除去した後、再び金属マグネシウムを少量投入するという操作を繰り返すことも可能である。

さらに、大容量のスケールで反応を実施する際には、攪拌槽を用いることができる。この場合、攪拌槽の攪拌翼としては、攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設される翼が好ましく、例えば第2図に示すマックスブレンド翼（住友重機械社製）のような格子翼や第3図に示すフルゾーン翼（神鋼パンテック社製）のような多段翼が特に好ましい。

上記攪拌翼は、攪拌槽10の中心部に設けられた攪拌軸1に配設され、かつ槽底部11近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とで構成されている。この場合、反応の際の液レベルをL、槽底部11から上部翼部の最上部までの高さをHとした場合に、 $H/L > 0.5$ となり、しかもボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるようにして用いることが好ましい。

攪拌翼は、例えば次の(1)～(5)のようにすることもできる。

-9-

(1) 回転軸1に取り付けたボトムパドル翼部2と、槽底部11のクリアランスは、粒子を十分に浮遊させるためになるべく小さい方がよい。また、ボトムパドル翼部2は1枚でなくてもよく、例えばタービン翼のように何枚かを連ねたものでもよい。さらに、ボトムパドル翼部2は後退翼でもよい。

(2) 上部翼部3は、ボトムパドル翼部2で吐き出された粒子を十分に混合させるためのものであり、ボトムパドル翼部2と一体のものでもよく、多段のものでもよい。また、ボトムパドル翼部2と角度がずれていてもよいが、格子状の形状のものが望ましい。

(3) 槽底部11から上部翼部3の最上部までの高さHと液面高さLの比が0.5以下であると、上部で滞留部が生じ、凝集物が生成し粗粉量が増大する。この凝集物生成を回避するためには攪拌翼の回転数を増大させる方法があるが、微粉量が増大し粒径分布が拡大する。従って、 H/L は0.7以上1以下が特に望ましい。

(4) 翼径dと槽径Dとの比はとくに問わないが、好ましくは $0.3 < d/D < 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 < d/D < 0.6$ とする。

(5) 攪拌槽10の壁側面に、軸方向に沿う複数本の邪魔板(バッフル)12を配設しても良い。なお、図中13はジャケットを示す。

本発明において、攪拌槽を用いて反応を行なう場合、攪拌翼として攪拌槽中心部に設けられた攪拌軸に配設されたものを用い、攪拌翼の径をd(m)、回転数をn(rpm)としたときに、 $4.3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4.0 \times 10^6$ の条件下で行なうことが好ましい。また、より好ましくは $9.8 \times 10^3 < n^3 d^2 < 3.6 \times 10^5$ の条件下、さらに好ましくは $6.5 \times 10^4 < n^3 d^2 < 7.8 \times 10^4$ の条件下で行なう。

この場合において、攪拌翼としては、前記マックスブレンド翼、フルゾーン翼の他、パドル(平羽根)翼、傾斜羽根翼、タービン翼、アンカー翼などのスラリー混合攪拌に使用し得るものであればいず

-10-

れのものでもよい。また、一段の形で使用してもよく、多段の形で使用してもよい。なお、攪拌槽の壁側面には軸方向に沿う複数本の邪魔板（バッフル）を配設してもよい。

回転数の範囲に関しては、 $n^3 d^2$ の値が、 4.3×10^3 以下ではスラリー中の粒体の混合が極めて悪くなり、反応に際して凝聚物が生成する。一方、 4.0×10^6 以上では粒子は破碎され、微粉の増大、粒径分布の拡大が生じ、かつ粒子形状の悪化（球形でなくなる）が起こる。

この場合、平均粒径は回転数の増加とともに小さくなり、上記回転数の範囲内では粒径分布を変えることなく平均粒径を自由にコントロールすることができる。なお、翼径に関し、翼径 d と槽径 D との比はとくに規定はないが、好ましくは $0.3 < d/D < 0.8$ 、さらに好ましくは $0.4 < d/D < 0.6$ に設定する。こうして得た固体生成物を、次の固体触媒成分の合成に用いる場合、乾燥させたものを用いてもよく、また漉別後ヘプタン等の不活性溶媒で洗浄したものを用いてもよい。いずれの場合においても、得られた固体生成物（a）は、粉碎あるいは粒度分布をそろえるための分級操作をすることなく以下の工程に用いることができる。

また、固体生成物（a）は球状に近く、しかも粒径分布がシャープである。さらには、粒子一つ一つをとってみても、球形度のばらつきは非常に小さい。この場合、前記（1）式で表わされる球形度（S）が1.60未満、特に1.40未満であり、かつ前記（2）式で表わされる粒径分布指数（P）が5.0未満、特に4.0未満であることが好ましい。

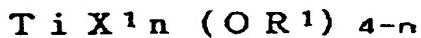
ここで、D₉₀とは重量累積分率が90%に対応する粒子径をいう。即ちD₉₀であらわされる粒子径より小さい粒子群の重量和が全粒子総重量の90%であることを示している。D₁₀も同様である。

また、該固体生成物（a）は、前記式（1）で示される球形度（

S) が S < 1.60 であることが好ましい。

さらに、該固体生成物 (a) は、Cu K α 線で測定したX線回折スペクトルにおいて散乱角5~20°の範囲に強ピーク3本が出現し、しかもこれらのピークを低散乱角側から順にピークa、ピークb及びピークcとした場合に、ピーク強度比b/cが0.4以上であることが好ましい。

本発明では、任意のチタン化合物を、チタン化合物 (b) として用いることができる。それらのチタン化合物は、例えば、一般式



(式中、X¹はハロゲン原子、特に塩素原子であり、R¹は炭素原子数1~10の炭化水素基、特に直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、基R¹が複数存在する場合にはそれらは互に同じでも異なっていてもよい。nは0~4の整数である。)

で表わされるチタン化合物である。

具体的には、

Ti(O-i-C₃H₇)₄、Ti(O-C₄H₉)₄、TiCl₄(O-C₂H₅)₃、TiCl₄(O-i-C₃H₇)₃、TiCl₄(O-C₄H₉)₃、

TiCl₂(O-C₄H₉)₂、TiCl₂(O-i-C₃H₇)₂、TiCl₄

等を挙げることができる。

本発明の固体触媒成分では、必要に応じて任意の電子供与性化合物 (c) を用いることができる。それらの電子供与性化合物 (c) は、通常は、酸素、窒素、リンあるいは硫黄を含有する有機化合物である。具体的には、アミン類、アミド類、ケトン類、ニトリル類、ホスフィン類、ホスミルアミド類、エステル類、エーテル類、チオエーテル類、アルコール類、チオエステル類、酸無水物類、酸ハライド類、アルデヒド類、有機酸類、Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物等を挙げることができ、より具体的には下記のものを

-12-

挙げることができる。

芳香族カルボン酸、例えば、安息香酸、p-オキシ安息香酸；酸無水物、例えば、無水コハク酸、無水安息香酸、無水p-トルイル酸；炭素原子数3～15のケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフエノン、ベンゾキノン；炭素原子数2～15のアルデヒド類、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド；炭素原子数2～18のエステル類、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、ピバリン酸エチル、マレイン酸ジメチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、p-ブロキシ安息香酸エチル、o-クロル安息香酸エチル、ナフトエ酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチレン；

芳香族ジカルボン酸のモノ及びジエステル、例えばフタル酸のモノエステル及びジエステルが好ましく、例えば、モノメチルフタレート、ジメチルフタレート、モノメチルテレフタレート、ジメチルテレフタレート、モノエチルフタレート、ジエチルフタレート、モノエチルテレフタレート、ジエチルテレフタレート、モノプロピルフタレート、ジプロピルフタレート、モノプロピルテレフタレート、ジプロピルテレフタレート、モノブチルフタレート、ジブチルフタレート、モノブチルテレフタレート、ジブチルテフタレート、モ

ノイソブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、モノアミルフタレート、ジアミルフタレート、モノイソアミルフタレート、ジイソアミルフタレート、エチルブチルフタレート、エチルイソブチルフタレート、エチルプロピルフタレート；
-13-

炭素原子数2～20の酸ハロゲン化物類、この酸ハロゲン化物の酸部分（アシル基部分）としては、炭素数2～20程度の脂肪族（脂環族等の環を有するものも含む）系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価～3価のアシル酸、あるいは炭素数7～20程度の芳香族（アルカリール型やアラルキル型のものも含む。）系の一塩基性、二塩基性又は三塩基性酸からそれぞれの水酸基を引き抜いた1価～3価のアシル基などが好ましい。また、前記酸ハロゲン化物中のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子などが好ましく、特に塩素原子が好ましい。

本発明において、好適に使用することのできる酸ハロゲン化物としては、例えば、アセチルクロリド、アセチルブロミド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、イソブチリルクロリド、2-メチルプロピオニルクロリド、バレリルクロリド、イソバレリルクロリド、ヘキサノイルクロリド、メチルヘキサノイルクロリド、2-エチルヘキサノイルクロリド、オクタノイルクロリド、デカノイルクロリド、ウンデカノイルクロリド、ヘキサデカノイルクロリド、オクタデカノイルクロリド、ベンジルカルボニルクロリド、シクロヘキサンカルボニルクロリド、マロニルジクロリド、スクシニルジクロリド、ペンタンジオイルジクロリド、ヘキサンジオイルジクロリド、シクロヘキサンジカルボニルジクロリド、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルブロミド、メチルベンゾイルクロリド、フタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリド、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボニルトリクロリドなどを挙げることができる。これらの中でも、特にフタロイルクロリド、イソフタロイルクロリド、テレフタロイルクロリドなどが好ましく、特にフ

-14-
タロイルクロリドが好ましい。なお、これらの酸ハロゲン化物は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

炭素原子数2～20のエーテル類、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル；酸アミド、例えば、酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミド；アミン類、例えば、トリブチルアミン、N、N'—ジメチルピペラジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピロリン、テトラメチルエチレンジアミン；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリル；テトラメチル尿素、ニトロベンゼン、リチウムブチレート；

Si-O-C結合を有する有機ケイ素化合物、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン等を挙げることができる。

これらのうち、好ましいものは、エステル類、エーテル類、ケトン類、酸無水物等である。

固体触媒成分(A)は、前記の固体生成物(a)と、チタン化合物(b)と、必要に応じて電子供与性化合物(c)とを用い、公知

-15-

の方法で調製することができる。例えば、固体生成物（a）と電子供与性化合物（c）とを接触させた後、チタン化合物（b）と接触させるのが好ましい。

固体生成物（a）に電子供与性化合物（c）を接触させる際の条件には特に制限はなく、各種の事情に応じて適宜定めればよい。通常は、マグネシウム原子換算で固体生成物（a）1モルに対して電子供与性化合物（c）0.01～10モル、好ましくは0.05～5モルを加え、0～200℃にて5分～10時間の条件、好ましくは30～150℃にて30分～3時間の条件で接触反応を行なえばよい。なお、この反応系には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等の不活性炭化水素を溶媒として加えることもできる。

固体生成物（a）に、又はそれと電子供与性化合物（c）との接触生成物に、チタン化合物（b）を接触させる際の条件には特に制限はないが、通常は生成物中のマグネシウム1モルに対して、チタン化合物（b）を1～50モル、好ましくは2～20モルの範囲で加え、0～200℃にて5分～10時間、好ましくは30～150℃にて30分～5時間反応させる。

チタン化合物（b）との接触は、液体状のチタン化合物（例えば、四塩化チタン）はそれ単独で、それ以外のチタン化合物は任意の不活性炭化水素溶媒（例えば、ヘキサン、ヘプタン、灯油）に溶解させた状態で行なうことができる。また、前記の固体生成物（a）とチタン化合物（b）と、必要に応じて電子供与性化合物（c）との前記の接触の前に、例えば、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有ケイ素化合物、ハロゲンガス、塩化水素、ヨウ化水素等を固体生成物（a）に接触させることもできる。

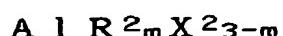
なお、反応終了後は、不活性炭化水素（例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン）で、生成物を洗浄するのが好ましい。

固体触媒成分は、細孔容積が0.4cc/g以上で、比表面積が300m²/g以上であることが好ましい。細孔容積又は比表面積

-16-
のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、細孔容積及び比表面積は、例えばB E T法に従って、吸着された窒素ガスの体積から求めることができる〔「ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J.Am.Chem.Soc.)」第60巻、第309ページ(1983年)参照〕。

本発明のポリオレフィンの製造方法では、有機金属化合物(B)として、周期率表第1族～第3族の金属を含む任意の有機化合物を好適に用いることができる。この周期率表第1族～第3族の金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム等を挙げることができ、特にアルミニウムが好ましい。有機金属化合物(B)の具体例を示せば、アルキルリチウム、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム又はブチルリチウム；ジアルキル亜鉛、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジプロピル亜鉛又はジブチル亜鉛等がある。

また、有機アルミニウム化合物としては、一般式



(式中、R²は炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であり、mは1～3の整数であり、X²はハロゲン原子例えば塩素原子又は臭素原子である)

で表わされる化合物が広く用いられる。

具体的には、トリアルキルアルミニウム化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又はトリオクチルアルミニウム；あるいは、ジアルキルアルミニウムモノハライド化合物、例えば、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジプロピルアルミニウムモノクロリド又はジオクチルアルミニウムモノクロリド等を挙げができる。

本発明製造方法においては、必要に応じて電子供与性化合物(C)を併用することができる。

この場合、電子供与性化合物 (C) ⁻¹⁷⁻としては、前記の固体触媒成分 (A) の調製の際に用いた電子供与性化合物 (c) と同様のものを用いることができる。この際、電子供与性化合物 (C) は、前記の固体触媒成分 (A) の調製の際に用いた電子供与性化合物 (c) と同じものであっても、異なるものであってもよい。

本発明製造方法で重合することのできるオレフィンは、通常は一般式



(式中 R³は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基もしくはシクロアルキル基である)

で表わされる化合物、例えば、直鎖モノオレフィン類例えばエチレン、プロピレン、ブテンー1、ヘキセンー1 又はオクテンー1；分岐モノオレフィン類例えば4-メチルペニテンー1；あるいはジエン類例えばブタジエン等である。本発明方法は、これらの単独重合あるいは各種オレフィン相互の共重合に有效地に利用することができる。

重合条件も、公知の方法と同様の条件を用いることができ、例えば、大気圧よりも高いオレフィンの分圧下で、-80°C ~ +150°C の温度下で、場合により不活性炭化水素希釈剤の存在下で、液相又は気相中で実施することができる。このようにして得られたポリオレフィンパウダーは球状に近く、さらに粒径分布もシャープである。即ち、前述の球形度 (S) が 1.60 未満であり、かつ粒径分布指数 (P) が 5.0 未満である。

本発明方法は、前述の説明から明らかなように、所謂チーグラー型触媒を用いるポリオレフィンの製造方法において、金属マグネシウムとアルコールと特定量のハロゲン含有化合物とを反応させることによって生成した固体生成物 (a) を坦体とすることを特徴とするものである。従って、その固体生成物 (a) 以外の構成成分、即ち、チタン化合物 (b) 、有機金属化合物 (B) 及びその他の所望

-18-

成分（例えば、電子供与性化合物）、並びに固体触媒成分（A）の調製方法、あるいはオレフィンの重合条件等については、従来の技術をそのまま適用することができる。それらの従来法は、例えば、特公昭46-34098号、特開昭52-98076号、特開昭53-2580号、特開昭53-43094号、特開昭61-181807号、特開昭62-127305号、特開昭60-63207号、特開昭60-139706号各公報等に記載されている。

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、球状で粒径が制御され、かつ粒径分布が狭く、粉碎、分級等の粒径調整処理を施さなくてもそのまま使用することができる固体生成物（a）を一段階の反応で製造することができる。この場合、条件設定により粒径制御を容易に行なうことができる。また、この固体生成物（a）等を用いることにより、その粉碎等の粒径調製処理を施さずとも、高触媒活性、高立体規則性が発現し、かつ良好なパウダーモルフオロジーを有するポリマーを得ることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明製造方法を示すフローチャート図である。

第2図は、マックスブレンド翼を設けた搅拌槽を示す概略図である。

第3図は、フルゾーン翼を設けた搅拌槽を示す概略図である。

第4図は、図（a）はパドル翼を設けた搅拌槽を示す概略図、同図（b）はパドル翼の平面図である。

第5図は、ファードラー翼を設けた搅拌槽を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従って具体的に示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

なお、以下の実施例、比較例においては、下記の試薬を用いた。

-19-

金属マグネシウム：顆粒状（平均粒度 350 μm ）

エタノール：和光純薬（株）製、試薬特級

ヨウ素：和光純薬（株）製、試薬特級

塩化マグネシウム：和光純薬（株）製、試薬特級

ヨウ化マグネシウム：和光純薬（株）製、試薬特級

また、X線回折測定は以下の通りに実施した。

固体生成物を平均粒径 10 μm となるように粉碎した。粉碎物を常温で真空乾燥し、得られた乾燥粉体を不活性ガス雰囲気下でマイラーフィルム製セルに充填した。マイラーフィルムの厚さは 6 μm であり、マイラーフィルムと乾燥粉体とを合わせたセルの厚さは 1 mm であった。このセルを、粉末X線回折装置〔理学電気工業（株）製〕に取り付け、透過法によりX線回折スペクトルを測定した。対陰極には銅（Cu）を用い、電圧 50 kV、電流 120 mA、及び波長（ $\lambda_{\text{K}\alpha}$ ）1.543 オングストロームの条件を用いた。

実施例 1

(1) 固体生成物 (a) の調製

攪拌機付きのガラス製反応器（内容積 0.5 リットル）をアルゴンガスで充分に置換し、エタノール 200 g 及び塩化マグネシウム（無水）0.45 g を投入して溶解した後、金属マグネシウム 1.2 g を投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。この固体状反応生成物を含む反応液を減圧乾燥させることにより固体生成物 (a) を得た。

得られた固体生成物は、電子顕微鏡観察により球状であることが確認された。この固体生成物について Cu K α 線を用いて X 線回折分析を行なったところ、 $2\theta = 5 \sim 20^\circ$ の範囲に 3 本の回折ピークが現われた。これらのピークを低角側から順にピーク a、ピーク b 及びピーク c とした場合に、ピーク強度比 b / c は 0.69 であった。

-20-

(2) 固体触媒成分 (A) の調製

アルゴンガスで充分に置換したガラス製三ツ口フラスコ（内容積0.5リットル）に、前記固体生成物（a）（粉碎していないもの）16g及び脱水したヘプタン80mlを加え、攪拌下で四塩化ケイ素2.4mlを添加した。さらに、フタル酸ジエチル2.5mlを加え、系内を60℃に保った。次いで、四塩化チタン80mlを投入して110℃で2時間維持した後、80℃のヘプタンで洗浄した。さらに、四塩化チタン100mlを投入して110℃で2時間維持した後、ヘプタンで洗浄して固体触媒成分（A）を得た。

この固体触媒成分の比表面積は $382\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は 0.61 c.c./g であった。

(3) 重合

アルゴンガスで充分に置換したSUS製オートクレーブ（内容積約1.0リットル）に、精製ヘプタン400ml、トリエチルアルミニウム1ミリモル、シクロヘキシリメチルジメトキシシラン0.25ミリモル及びチタン原子換算で0.005ミリモルの前記固体触媒成分（A）を添加し、水素を 0.5 k.g/cm^2 まで加え、全圧 8 k.g/cm^2 で70℃においてプロピレンの重合を2時間行なつた。

以上の結果を表1に示す。

なお、表中の立体規則性とは、沸騰ヘプタンで6時間抽出した後の不溶分をいう。

また、球形度（S）及び粒径分布指数（P）は次のようにして測定した。

① 固体生成物（a）の場合

球形度（S）：乾燥後の固体生成物（a）のサンプルを、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製JSM-25S III）にて、加速電圧5KV、150倍で撮影し、ネガを得た。次に、このネガを透過法にて画像解析処理した。画像解析処理は、画像解析装置（nex

us 社製) により、20画素 (⁻²¹⁻1画素を $1.389\mu \times 1.389\mu$ とした) 以下の粒子をカットし、残りの粒子約2000個について行なった。画像解析処理により、その輪郭長E1及び粒子の投影面積に等い円の周長E2を求め、前記(1)式で算出した。

粒径分布指数(P)：固体生成物を液状炭化水素中に懸濁した状態において、光透過法により粒径を測定する。求めた粒径分布を対数正規確率紙上にプロットし、90%粒子径(D90)及び10%粒子径(D10)を求めて前記(2)式で算出した。

②ポリオレフィンパウダーの場合

球形度(S)：ポリオレフィンパウダーのサンプルを、直接反射法にて画像解析処理した。画像解析処理は、1画素を $0.0813\text{ mm} \times 0.0813\text{ mm}$ とした以外は、固体生成物(a)と同様に行ない、前記(1)式にて算出した。

粒径分布指数(P)：ふるいにて粒子の粒度分布を求め、その分布と対数分布紙上にプロットし、90%粒子径(D90)及び10%粒子径(D10)を求めて前記(2)式で算出した。

以下の実施例、比較例すべて同様である。

実施例2

(1) 固体生成物(a)の調製

塩化マグネシウムの添加量を0.3gに変えた以外は実施例1(1)と同様に行なった。

得られた固体生成物は、電子顕微鏡観察により球状であることが確認された。(2) 固体触媒成分(A)の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1(2)と同様にして固体触媒成分(A)を調製した。

(3) 重合

得られた固体生成物(a)を用い、実施例1(3)と同様にしてプロピレンの重合を行なった。

以上の結果を表1に示す。

-22-

実施例3

(1) 固体生成物(a)の調製

実施例1(1)と同様に行なった。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

表1に示す量のZr(O-n-Bu)₄及びTi(O-n-Bu)₄を溶解したヘキサン50mlを、得られた固体生成物(a)10gを含むヘキサンスラリー150ml中に攪拌しながら20℃の温度で15分間を要して滴下した後、これにEtAlCl₂の50重量%ヘキサン希釈液92mlを、攪拌しながら35℃の温度で120分間を要して滴下し、さらに還流下において120分間反応させた。次に、液中に塩素が検出されなくなるまで乾燥ヘキサンで洗浄し、全容量をヘキサンで500mlとした。

(3) 重合

かきませ機を備えた容量1リットルのオートクレーブにn-ヘキサン400mlを加え、80℃に昇温し、内部雰囲気を充分に水素ガスで置換した後、水素を2.9kg/cm²·Gまで導入し、さらにエチレンを5.4kg/cm²·Gまで導入した。次いで、これに0.010mmolのTiを含む前記(2)で得られた固体触媒成分(A)とトリイソブチルアルミニウム0.50mmolとを加え、全圧を5.4kg/cm²·Gに保つようにエチレンを供給しながら、1時間エチレンの重合を行なった。

以上の結果を表1に示す。

実施例4

(1) 固体生成物(a)の調製

ハロゲン含有化合物として塩化マグネシウム0.45gに代えてヨウ化マグネシウム1.35gを用いたこと以外は、実施例1(1)と同様に行なった。

(2) 固体触媒成分(A)の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1(2)と同様にして固体触

-23-

媒成分（A）を調製した。

（3）重合

得られた固体生成物（a）を用い、実施例1（3）と同様にしてプロピレンの重合を行なった。

以上の結果を表1に示す。

比較例1

（1）固体生成物（a）の調製

塩化マグネシウムを用いないこと以外は実施例1（1）と同様に固体生成物を調製した。この固体生成物を1リットルステンレススチール製ボールミルで24時間粉碎した。

（2）固体触媒成分（A）の調製

得られた固体生成物を用い、実施例1（2）と同様にして固体触媒成分（A）を調製した。

（3）重合

得られた固体生成物（a）を用い、実施例1（3）と同様にしてプロピレンの重合を行なった。

以上の結果を表1に示す。

-24-

【表 1】

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 |
|---------------------------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
| ヨウ素/金属比 (g原子/ml) | 0.019 | 0.013 | 0.019 | 0.020 | 0 |
| 固体生成物(a) の 平均粒径 (μm) | 75 | 55 | 75 | 67 | 560 |
| 固体生成物(a) の球形度 | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.19 | 1.87 |
| 固体生成物(a) の 粒径分布指数 | 1.9 | 2.1 | 1.9 | 2.1 | 7.6 |
| 固体触媒成分(A) の Ti:担持量(mgTi/g-触媒) | 30 | 29 | 63 ^{*1} | 32 | 18 |
| <u>重合結果</u> | | | | | |
| ポリマー収量 (g) | 170.4 | 156.8 | 155.0 | 162.3 | 132.4 |
| 触媒活性 (KgPP/g-Ti _x ・2hr) | 711.5 | 654.7 | 113.0 ^{*2} | 677.7 | 552.8 |
| 立体規則性(I.I) (%) | 98.7 | 98.1 | — | 98.4 | 97.2 |
| パウダーかさ密度(g/cc) | 0.45 | 0.43 | 0.40 | 0.42 | 0.33 |
| <u>パウダー粒径</u> | | | | | |
| 250 μm 以下 (%) | 3.3 | 4.2 | 4.0 | 4.0 | 11.6 |
| 2830 μm 以上 (%) | 0.5 | 0.8 | 1.8 | 1.2 | 2.2 |
| パウダー形状 | 球状 | 球状 | 球状 | 球状 | 不定形 |
| パウダーの球形度 | 1.26 | 1.24 | 1.33 | 1.24 | 1.76 |
| パウダーの粒径分布指数 | 2.4 | 2.2 | 2.9 | 2.1 | 6.7 |

 $* 1 : \text{mg}(\text{Ti}+\text{Zr})/\text{g-触媒}$ $* 2 : \text{KgPE}/\text{g}(\text{Ti}+\text{Zr}) \cdot \text{hr}$

実施例 5

攪拌機付きのSUS製反応器（形状は図2～5に示すような4枚のバッフル付きの縦型で、内容積は80リットル）を窒素ガスで十分に置換し、金属マグネシウム2.2Kg、エタノール31Kg及びヨウ素0.2Kgを投入し、攪拌しながら還流条件下で系内から水素が発生しなくなるまで反応させ、固体状反応生成物を得た。なお、攪拌翼は図2に示すようなマックスブレンド翼（住友重機械社製）を用い、攪拌回転数は130 rpmとした。

この固体状反応生成物を含む反応液を、減圧乾燥させることによりマグネシウム化合物を得た。

実施例 6

反応翼をフルゾーン翼（神鋼パンテック社製）に変更し、かつ攪拌翼回転数を110 rpmに変えた以外は、実施例5と同様に行なった。

比較例 2

H/Lを0.40にえた以外は、実施例5と同様に行なった。

比較例 3

攪拌翼を図4(a), (b)に示すパドル翼に変更し、かつ回転翼回転数を40 rpmにえた以外は、実施例5と同様に行なつた。

実施例 7

攪拌翼を図5に示す径0.2mのファードラー翼に変更し、かつ回転翼回転数を450 rpmにえた以外は、実施例5と同様に行なつた。

実施例 8

回転翼回転数を50 rpmにえた以外は、実施例7と同様に行なつた。

実施例 9

攪拌翼を径0.2mのパドル翼に変更し、かつ回転翼回転数を2

-26-
00 rpmにえた以外は、実施例7と同様に行なつた。

比較例4

回転翼回転数を500 rpmにえた以外は、実施例7と同様に行なつた。

比較例5

回転翼回転数を40 rpmにえた以外は、実施例9と同様に行なつた。

以上の実施例5～9、比較例2～5の搅拌条件及び結果を表2、表3に示す。

-27-

【表 2】

| | 反応器容 積 (L) | 翼の形状 | 翼径 d (mm) | 槽径 D (mm) | 回転数 n (rpm) | H/L | (a)の平均粒 径 (μ m) | (a)のS | (a)のP | (a)の 形状 |
|-------|---------------|-----------|--------------|--------------|----------------|------|-------------------------|-------|-------|------------|
| 実施例 5 | 80 | 7ヶクスプレンド翼 | 0.2 | 0.4 | 130 | 0.85 | 58 | 1.19 | 1.6 | 球形 |
| 実施例 6 | 80 | フルリーン翼 | 0.2 | 0.4 | 110 | 0.85 | 65 | 1.21 | 1.8 | 球形 |
| 比較例 2 | 80 | 7ヶクスプレンド翼 | 0.2 | 0.4 | 130 | 0.40 | 75 | 1.20 | 4.5 | 球形 |
| 比較例 3 | 80 | バトル翼 | 0.2 | 0.4 | 40 | 0.21 | 412 | 3.35 | 12.5 | 不定形 |

(a) : マグネシウム化合物

【表 3】

| | 反応器容 積 (L) | 盤の形状 d(回) | 盤径 D(m) | 回転数 n(rpm) | $\pi^2 d^2$ | (a) Ø 平均粒 径 (μm) | (a) の S | (a) の P | (a) の形状 |
|-------|---------------|--------------|------------|---------------|-------------|----------------------------|------------|------------|------------|
| 実施例 7 | 80 | フードラー-翼 | 0.2 | 0.4 | 150 | 3.6×10^6 | 31 | 1.20 | 3.6 球形 |
| 実施例 8 | 80 | フードラー-翼 | 0.2 | 0.4 | 50 | 5.0×10^3 | 96 | 1.19 | 4.3 球形 |
| 実施例 9 | 80 | バトル-翼 | 0.2 | 0.4 | 200 | 3.2×10^5 | 58 | 1.19 | 4.6 球形 |
| 比較例 4 | 80 | フードラー-翼 | 0.2 | 0.4 | 500 | 5.0×10^6 | 28 | 1.69 | 9.8 不定形 |
| 比較例 5 | 80 | バトル-翼 | 0.2 | 0.4 | 40 | 2.6×10^3 | 412 | 3.35 | 12.5 不定形 |

(a) : マグネシウム化合物

-29-

産業上の利用分野

以上のように、本発明は、オレフィン重合用触媒成分として、また、ポリオレフィンの製造上有用である。

-30-
請求の範囲

1. オレフィン重合用固体触媒成分の調製に用いる固体生成物であつて、金属マグネシウムと、アルコールと、上記金属マグネシウム1グラム原子に対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含有するハロゲン含有化合物とを反応させて得られる固体生成物。

2. ハロゲン含有化合物がハロゲン含有金属化合物である請求項1記載の固体生成物。

3. 下記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1.60$ であり、かつ下記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5.0$ である請求項1又は2記載の固体生成物。

$$S = (E_1 / E_2)^2 \quad \dots \quad (1)$$

(ここで、E1は粒子の投影の輪郭長、E2は粒子の投影面積に等しい円の周長を示す。)

$$P = D_{90} / D_{10} \quad \dots \quad (2)$$

(ここで、D90は累積重量分率が90%に対応する粒子径、D10は累積重量分率が10%に対応する粒子径を示す。)

4. 請求項1～3記載の固体生成物の製造を搅拌槽を用いて行なうにあたり、搅拌翼として、搅拌槽中心部に設けられた搅拌軸に配設され、かつ槽底部近くに位置するボトムパドル翼部とそれより上部に位置する上部翼部とから構成された搅拌翼であつて、反応の際の液レベルをL、槽底部から上部翼部の最上部までの高さをHとしたときに、 $H/L > 0.5$ となり、かつボトムパドル翼部の最上部が液レベル面より低くなるような搅拌翼を用いることを特徴とする請求項1～3記載の固体生成物の製造方法。

5. 請求項1～3記載の固体生成物の製造を搅拌槽を用いて行なうにあたり、搅拌翼として搅拌槽中心部に設けられた搅拌軸に配設されたものを用い、かつ搅拌翼の径をd(m)、回転数をn(rpm)とし

たときに、 $4 \cdot 3 \times 10^3 < n^3 d^2 < 4 \cdot 0 \times 10^6$ ⁻³¹⁻の条件下に搅拌を行なうことを特徴とする請求項1～3記載の固体生成物の製造方法。

6. (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物、又は、請求項4～5のいずれか1項に記載の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

7. (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物、又は、請求項4～5のいずれか1項に記載の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒組成物。

8. (A) (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物、又は、請求項4～5のいずれか1項に記載の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

(B) 有機金属化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

9. (A) (a) 請求項1～3のいずれか1項に記載の固体生成物、又は、請求項4～5のいずれか1項に記載の方法で製造された固体生成物と、(b) チタン化合物と、(c) 電子供与性化合物とを用いて得られる固体触媒成分と、

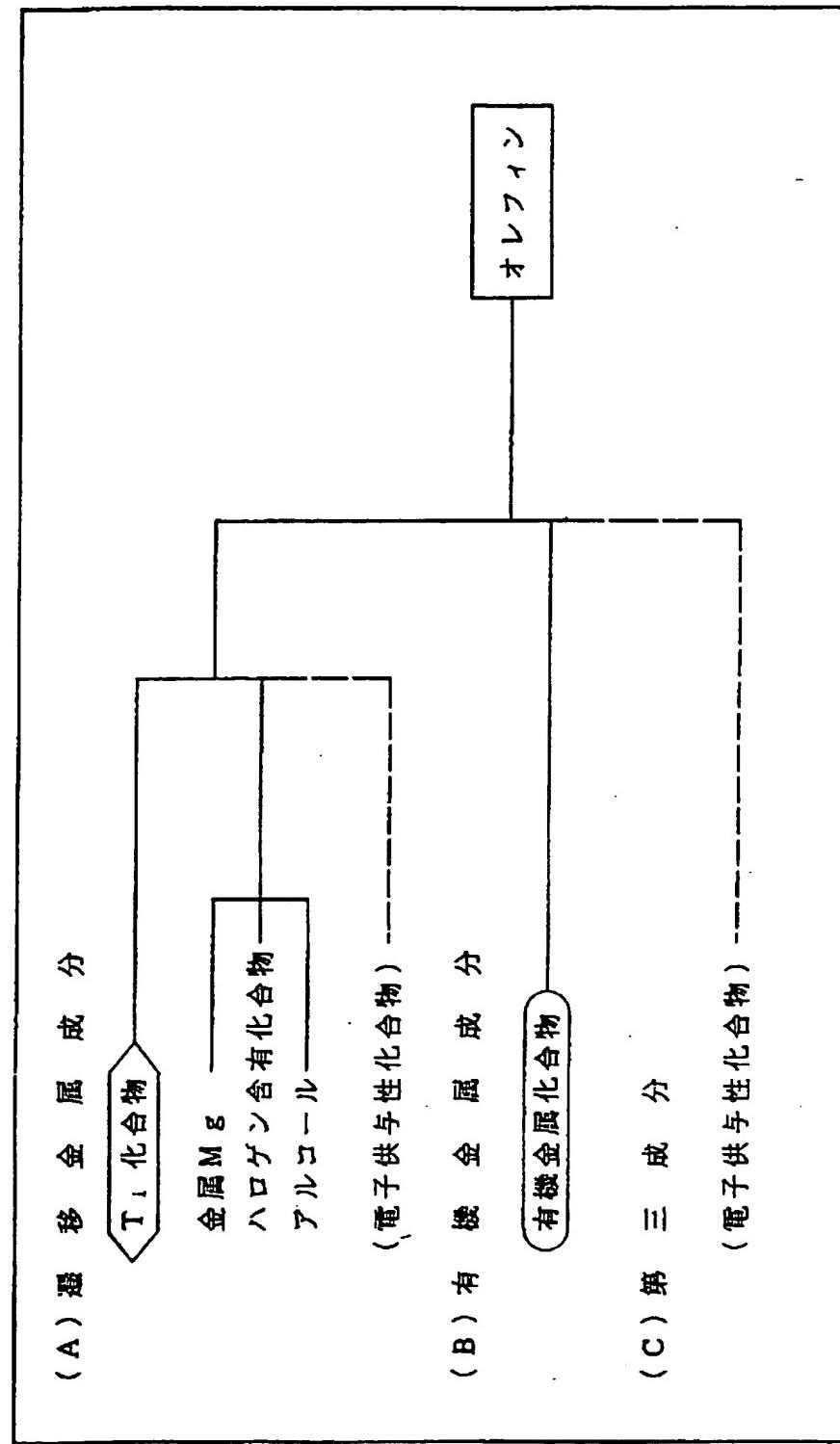
(B) 有機金属化合物と、

(C) 電子供与性化合物と

を用いることを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

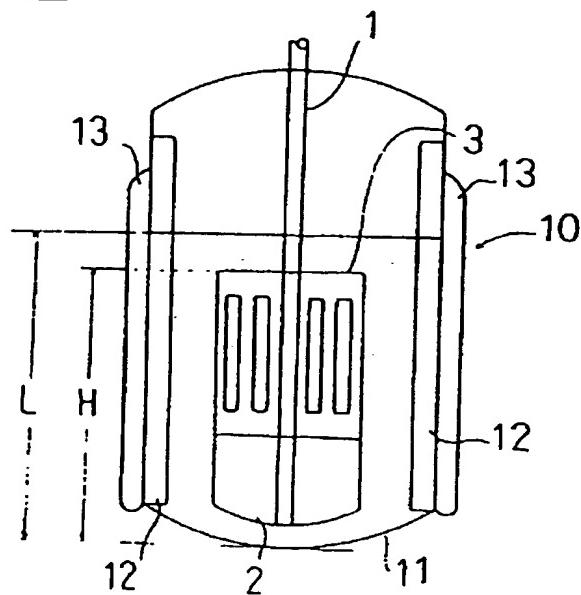
10. 得られるポリオレフィンパウダーが、前記式(1)で示される球形度(S)が $S < 1 \cdot 60$ であり、かつ前記式(2)で示される粒径分布指数(P)が $P < 5 \cdot 0$ である請求項8又は9記載のポリオレフィンの製造方法。

第 1 図

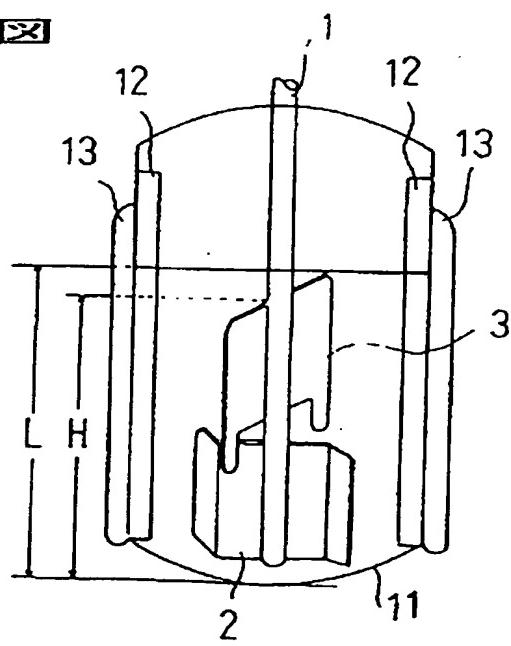


2 / 3

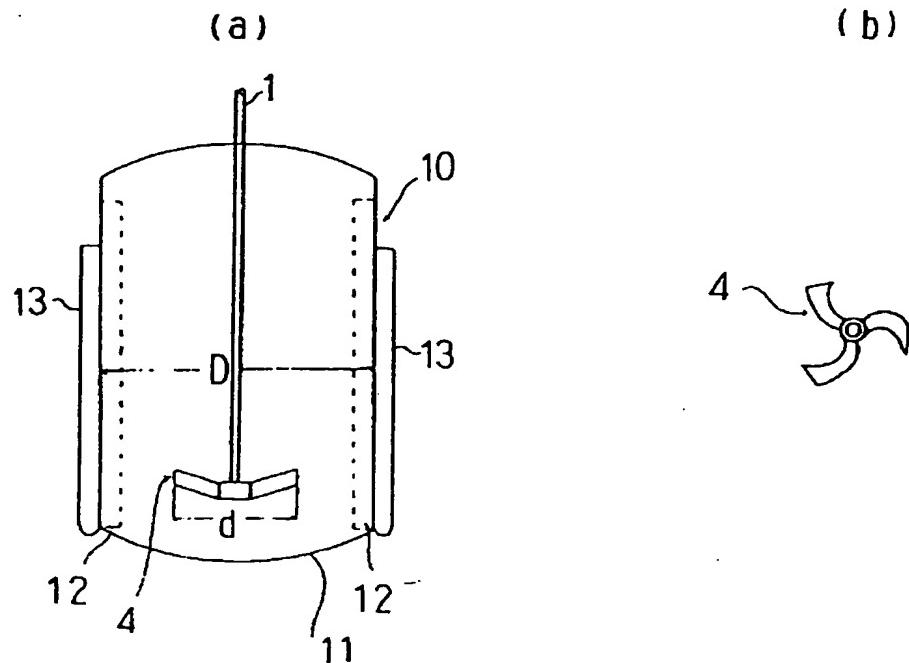
第2図



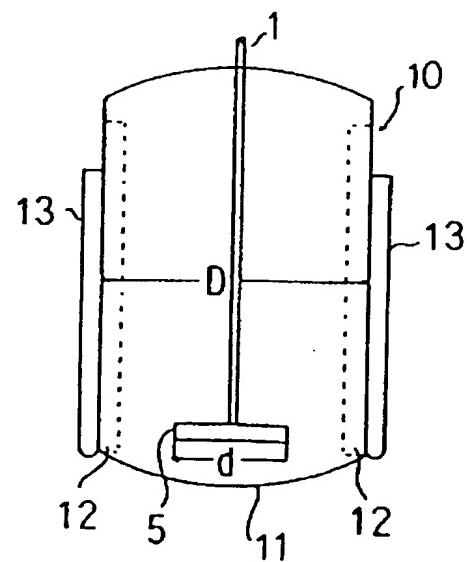
第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP92/00765

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl⁵ C08F10/00, 4/02, 4/654

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

| Classification System | Classification Symbols |
|-----------------------|--|
| IPC | C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18, 4/02, 4/64-4/685 |

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

| Category * | Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹² | Relevant to Claim No. ¹³ |
|------------|---|-------------------------------------|
| X | JP, A, 3-74341 (Korcort Engineering K.K.), March 28, 1991 (28. 03. 91), Claim (Family: none) | 1-3, 6-10 |
| X | JP, A, 63-54404 (Shell Oil Co.), March 8, 1988 (08. 03. 88), Claim & FI, A, 872711 & NO, A, 872539 & US, A, 4710482 & EP, A, 250244 & AU, A, 7422087 & CN, A, 87104645 | 1-3, 6-10 |
| A | JP, A, 61-285205 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), December 16, 1986 (16. 12. 86), Claim & EP, A, 205159 & US, A, 4703026 | 4-5 |

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

| | |
|--|---|
| Date of the Actual Completion of the International Search | Date of Mailing of this International Search Report |
| August 31, 1992 (31. 08. 92) | September 29, 1992 (29. 09. 92) |
| International Searching Authority Japanese Patent Office | Signature of Authorized Officer |

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP 92/ 00765

| | | |
|---|---|-------------|
| I. 発明の属する分野の分類 | | |
| 国際特許分類 (IPC) | | |
| Int. Cl. C08F10/00, 4/02, 4/654 | | |
| II. 国際調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 | | |
| 分類体系 | 分類記号 | |
| IPC | C08F10/00-10/14, 110/00-110/14, 210/00-210/18, 4/02, 4/64-4/685 | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行ったもの | | |
| III. 関連する技術に関する文献 | | |
| 引用文獻の カタログ | 引用文獻名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 請求の範囲の番号 |
| X | JP, A, 3-74341 (コルコートエンジニアリング 株式会社), 28. 3月. 1991 (28. 03. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-3, 6-10 |
| X | JP, A, 63-54404 (シエル・オイル・コンパニー), 8. 3月. 1988 (08. 03. 88), 特許請求の範囲 & FI, A, 872711 & NO, A, 872539&US, A, 4710482 & EP, A, 250244&AU, A, 7422087 & CN, A, 87104645 | 1-3, 6-10 |
| A | JP, A, 61-285205 (三菱油化株式会社), 16. 12月. 1986 (16. 12. 86), 特許請求の範囲 & EP, A, 205159 & US, A, 4703026 | 4-5 |
| ■引用文獻のカタゴリー 「A」特に関連のある文獻ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文獻ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文獻又は他の文獻の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文獻 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文獻 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の 日の後に公表された文獻 「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文獻であって出 願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解 のために引用するもの 「X」特に関連のある文獻であって、当該文獻のみで発明の新 規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文獻であって、当該文獻と他の1以上の 文獻との、当事者にとって自明である組合せによって進 步性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリーの文獻 | | |
| IV. 認証 | | |
| 国際調査を完了した日 31. 08. 92 | 国際調査報告の発送日 29.09.92 | |
| 国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP) | 権限のある職員 特許庁審査官 高 東 操: ® | 4 J 9 0 5 3 |